Ein Beitrag zur Kenntnis

der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anile zweibasischer Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 16. Juni 1893, Mittags 11 Uhr,

von

Julius Meyerfeld
aus Aachen.

Opponenten:

Hans Geisenheimer, cand. rer. nat.
Alfred Helle, cand. rer. nat.
Hermann Müller, Dr. phil.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1893.

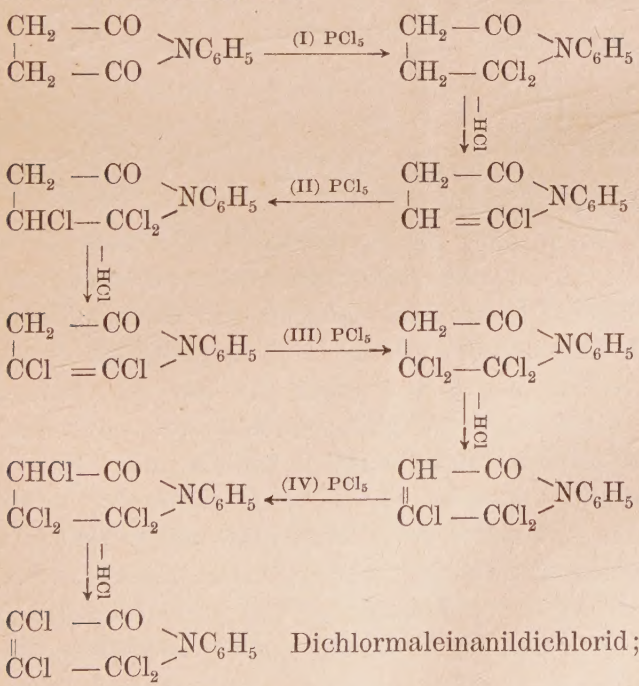
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547419_0053

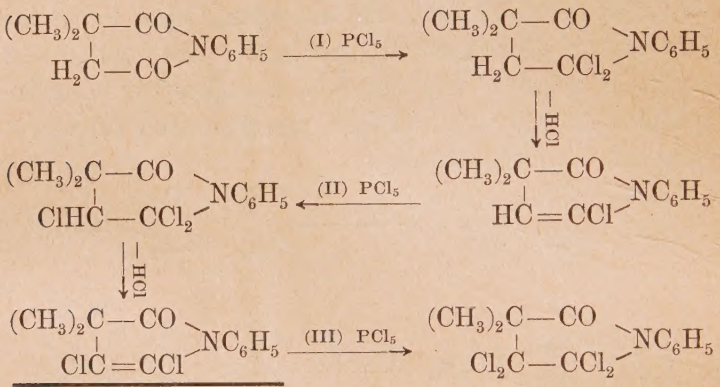
Vor einiger Zeit wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil im Verhältnis von 4 Mol. zu 1 Mol. von Anschütz und Beavis[1]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen, die zu einem 4 Atome Chlor enthaltenden Produkte führte; die Hälfte des Chlors zeichnete sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus, und es gelang, eine Reihe interessanter Derivate zu erhalten. Die genannten Autoren nehmen an, dass die Phosphorpentachloridreaktion in 4 Phasen verläuft, die sie durch folgendes Schema veranschaulichen:



Dichlormaleinanildichlorid; es

1) Lieb. Annal. 263, 156.

gelang aber nicht, die Zwischenglieder zu fassen. Da man nun erwarten konnte, wenigstens Homologe dieser Zwischenprodukte zu erhalten, wenn man die Wasserstoffatome der Methylengruppen im Succinanil durch Methylgruppen ersetzt, studierten Anschütz und Schroeter [1]) die Einwirkung von PCl_5 auf as-Dimethylsuccinanil. Der resultierende Körper war das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid, dessen Bildung sich durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



Auch hier glückte es nicht, die Reaktion bei einem der Zwischenglieder einzuhalten; dagegen führte die Reduktion des Endproduktes mit Natriumamalgam und Eisessig zu dem in dem angeführten Schema unterstrichenen Körper, der als das γ-Lactam der α-Dimethyl-$\beta\gamma$-chlor-phenylamidoisocrotonsäure aufgefasst werden kann. Durch Behandeln mit 1 Mol. PCl_5 lässt sich dasselbe leicht in das Tetrachlorid überführen. Letzteres gestattet im allgemeinen die dem Dichlormaleinanildichlorid analogen Reaktionen; während aber hier durch Einwirkung von absoluten Alkoholen der Fettreihe der Austausch zweier Chloratome durch

1) Inaugural-Dissertation von G. Schroeter, Bonn 1892.

Alkoxylgruppen gelang, spaltete sich bei jenem stets Alkylchlorid unter Bildung des as-Dimethyldichlorsuccinanils ab.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Anschütz unternahm ich das Studium der Einwirkung von PCl_5 auf ein monalkyliertes Anil und zwar das leicht zugängliche Citraconanil. Literaturangaben über diese Reaktion von anderer Seite liegen nicht vor.

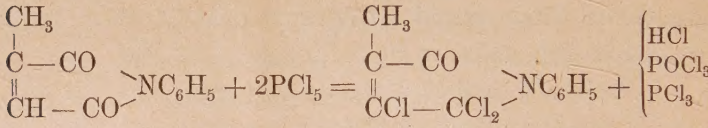
Im Laufe meiner Untersuchungen gelang es mir, die Monochlorcitraconanilsäure zu erhalten, die ich näher zu charakterisieren versuchte. Diese Beobachtungen habe ich an den Schluss meiner Arbeit gestellt, und so reihen sich meine Versuche in folgender Weise an einander:

I. Einwirkung von PCl_5 auf Citraconanil: das Monochlorcitraconanildichlorid und seine Derivate:
   a) das Monochlorcitraconanildichlorid;
   b) das Monochlorcitraconanil;
   c) das Anilidocitraconanil;
   d) das ungesättigte Reduktionsprodukt des Monochlorcitraconanildichlorids: das Methylanilidocrotonsäure-γ-Lactam;
   e) Aufspaltung des Lactams mit Barythydrat;
   f) Einwirkung von Basen auf das Chlorid
      α) von Anilin,
      β) von Ammoniak;
   g) Verhalten des Chlorids gegen Alkohole der Fett- und Benzolreihe.

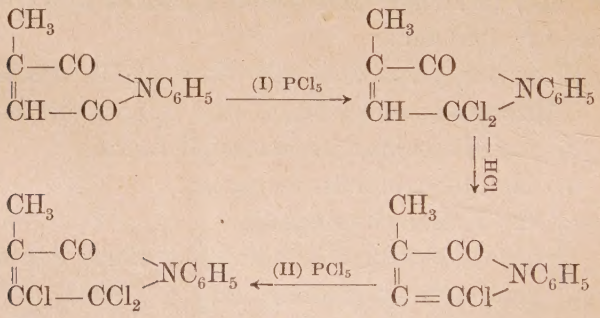
II. Darstellung der Monochlorcitraconanilsäure aus:
   a) Anilin und Monochlorcitraconsäureanhydrid;
   b) Monochlorcitraconanil durch Aufspalten mit Barythydrat.

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconanil: das Monochlorcitraconanildichlorid und seine Derivate.

Die Einwirkung von PCl_5 auf Citraconanil verläuft nach folgender Gleichung:



Man kann sich die Reaktion nach dem Vorgang von Anschütz und Beavis[1]) in 2 Phasen verlaufen denken, die folgendes Schema veranschaulichen möge:



Das Ausgangsmaterial meiner Arbeit, das Citraconanil, wurde nach der Gottlieb'schen[2]) Methode durch Einwirkung von Anilin auf Citraconsäureanhydrid dargestellt. Letzteres war aus den Produkten der trocknen Destillation der Citronensäure gewonnen und durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt worden. Ich erhielt es als eine farblose Flüssigkeit von schwachem, eigentümlichem Geruch, die bei 93,5° unter einem Druck von 13 mm siedet. Behufs Darstellung des Citraconanils trug ich

1) Lieb. Ann. 263, S. 158. 2) Lieb. Ann. 77, S. 277.

in Citraconsäureanhydrid reines konstant siedendes Anilin allmählich ein. Dabei fällt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung die Citraconanilsäure als käsiger Niederschlag aus; erst durch die beim schnelleren Eintragen des Anilins hervorgerufene Reaktionswärme oder durch äusseres Erhitzen spaltet die Anilsäure Wasser ab und geht glatt in das Anil über, ein Verhalten, das übrigens keineswegs alle Anilsäuren charakterisiert; so geht z. B. die Campheranilsäure beim Erhitzen glatt in Camphersäureanhydrid und Anilin über, spaltet sich also in ihre ursprünglichen Komponenten. Durch ein- oder zweimalige Destillation im Vakuum gelang die völlige Reindarstellung des Anils: Sdp. 178° bei $15^1/_2$ mm. Rückstand blieb so gut wie gar nicht, und von der „theerartigen, klebrigen Masse", die dem Gottlieb'schen Rohprodukte anhaftete, konnte ich nichts finden. Wahrscheinlich hatte Gottlieb nicht reines Citraconsäureanhydrid unter Händen gehabt; beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck geht dasselbe, wie später Fittig[1]) gezeigt hat, zum Teil in Xeronsäureanhydrid über. Meine Ausbeuten an Anil beliefen sich auf 95°—97° der Theorie. — Das Citraconanil lässt sich auch unter gewöhnlichem Druck destillieren, jedoch mit nicht unbeträchtlichen Verlusten; es siedet gegen 300°.

a) Das Monochlorcitraconanildichlorid.

Es wurden 2 Mol. PCl_5 mit einem Mol. Citraconanil in Reaktion gebracht. Die Einwirkung nahm ich in einem mit Liebig'schem Kühler versehenen Rundkolben vor; eine vorgelegte Pipette tauchte in eine gewogene Menge Wasser, das die entweichende Salzsäure aufnehmen sollte. Da sich bei gewöhnlicher

1) Lieb. Ann. 188, S. 67.

Temperatur keine Einwirkung bemerkbar machte, erhitzte ich langsam im Paraffinbad; bei dem Schmelzpunkt des Anils, bei 96°, begann eine ruhige Chlorwasserstoff-Abspaltung. Als dieselbe nach einer Stunde nachliess, wurde die Badtemperatur auf etwa 120° gesteigert. Das infolgedessen in das Kühlrohr sublimierende PCl_5 wurde nachher durch die zurückfliessenden Phosphorchloride heruntergespült. Als keine Salzsäure-Entwicklung mehr wahrzunehmen war, wurde die Reaktionsmasse der Destillation unterworfen. Zwischen 70° und 100° ging der grösste Teil der Phosphorchloride über; der Rest derselben wurde bis zum Festwerden der Masse im Vakuum entfernt. Das erstarrte Produkt zeigte bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Farbe, die wohl auf die mehr oder minder grosse Reinheit des PCl_5 zurückzuführen war, trotzdem ich Anil derselben Darstellung angewandt hatte; am besten bewährte sich das Kahlbaum'sche Präparat.

Mit Proben der so gewonnenen Masse wurden zunächst einige Löslichkeitsversuche gemacht. Der einheitlich aussehende Körper löst sich in Tetrachlorkohlenstoff und namentlich in Chloroform sehr leicht, in Aether und Petroläther ist er weniger löslich. Die Löslichkeitsverhältnisse liegen übrigens beim Anil ganz ähnlich.

NB. Es wurde stets mit einem kleinen Ueberschuss an PCl_5 (bis zu mehreren Grammen) gearbeitet, um sicher zu sein, dass alles Anil umgewandelt wird. Behufs Entfernung des Ueberschusses erwies es sich als zweckmässig, beim Abdestillieren des Phosphortrichlorids und Phosphoroxychlorids die Badtemperatur noch etwas zu steigern, um so das PCl_5 aus der Reaktionsmasse herauszusublimiren. — Aus dem Gewicht

der abgespaltenen Salzsäure und der abdestillierten Phosphorchloride liess sich sofort ersehen, dass ein Sauerstoffatom und ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt wird; denn in allen Fällen ergaben

2 Mol. PCl_5 → 1 Mol. HCl
2 Mol. PCl_5 → (1 Mol. PCl_3 + 1 Mol. $POCl_3$).

So lieferten z. B.

Versuch 1: 88 g Anil mit 196 g PCl_5 in Reaktion gebracht: 16 g HCl und 130 g (PCl_3 + $POCl_3$).

Versuch 2: 20 g Anil mit 49,3 g PCl_5 behandelt: 3,8 g HCl und 30 g (PCl_3 + $POCl_3$).

	Versuch 1.		Versuch 2.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
HCl	16,9	16.	4,3	3,8.
(PCl_3 + $POCl_3$)	136.	130.	35.	30.

Zuweilen wurde etwas zu viel HCl gefunden, weil mit dem Gasstrom kleine Mengen der Phosphorchloride mit übergerissen wurden; dass zu wenig Phosphorchloride gefunden wurde, hatte seinen Grund darin, dass sich im Vakuum nicht alles kondensieren liess.

Zum Umkrystallisieren des neuen, sehr chlorreichen Körpers, der schon mit Wasser gekocht, starke Chlorreaktion gab, erwies sich eine Mischung von 2 Teilen Petroleumbenzin vom Sdp. 60—70° und 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff als recht zweckmässig. Beim Krystallisieren aus Benzin allein lagerte sich die Masse in harten Krusten äusserst fest an den Wandungen des Gefässes an. Aus der genannten Mischung krystallisiert das Chlorid in warzigen Krystallaggregaten, die aus feinen Nädelchen bestehen; aus $CHCl_3$ und CCl_4 erhält man zuweilen grössere Nadeln oder kurze Prismen. Auch aus Aether konnte ich das

Chlorid in schönen, weissen Prismen erhalten. In jedem Falle wurde der Körper nach dem Abgiessen der Mutterlauge, die auf Monochlorcitraconanil verarbeitet wurde, auf dem Saugfilter sorgfältig mit trocknem Petroläther oder Aether gewaschen, wodurch er rein weiss erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Körpers liegt bei 103°.

Die PCl_5-Reaktion verläuft bei Einhaltung der oben angeführten Bedingungen ziemlich glatt, und es wurden bis zu 75 pCt. Ausbeute erzielt. Als Nebenprodukt erhielt ich stets ein Oel von unangenehmem Geruch, das sich in der Mutterlauge fand und stark phosphorhaltig war. Bei einem Versuch, dasselbe im Vakuum zu destillieren, zersetzte es sich vollkommen. Wenn die Temperatur bei der PCl_5-Reaktion nicht zu hoch gesteigert wurde, bildete es sich in geringerer Menge.

Ein Versuch, das nach dem Entfernen der Phosphorchloride erhaltene Rohprodukt zu destillieren, war ergebnislos; es trat, anscheinend unter dem Einfluss vorhandener Phosphorverbindungen, völlige Zersetzung ein. Dagegen lässt sich das Chlorid in reinem Zustand destilliren; allerdings bleibt viel verkohlter Rückstand. Sdp. 176° bei 13 mm (approximativ).

Das Chlorcitraconanildichlorid zersetzt sich an feuchter Luft oder in nicht trocknen Lösungsmitteln und geht unter Abspaltung von Salzsäure allmählich in das Monochlorcitraconanil über.

Mit Wasser gekocht, schmilzt es erst und wird dann schnell in der angedeuteten Weise zersetzt; wird das Chlor der Salzsäure gleich chemisch gebunden, so genügt kurzes Aufkochen zur quantitativen Umwandlung. Dieses zeigte folgender Versuch. Ich kochte eine gewogene Menge mit wässriger Silbernitratlösung

unter Zusatz von Alkohol und erhielt auf diese Weise aus 0,55 gr Chlorid 0,565 gr AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	25,65	25,40.

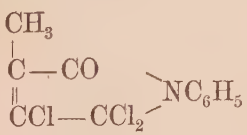
Um das Chlorid zur Analyse und zu weiteren Versuchen zu verwenden, wurde es nach sorgfältigstem Waschen auf trocknen Thontellern ausgebreitet und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet.

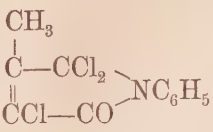
Bei den Analysen wurden folgende Werte erhalten:

1. 0,1565 g ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,2722 g CO_2 und 0,0395 H_2O.
2. 0,296 g ergaben 0,5183 CO_2 und 0,0785 H_2O.
3. 0,2175 g ergaben nach dem Glühen mit CaO 0,328 AgCl und 0,007 Ag.
4. 0,156 g ergaben 0,2328 AgCl und 0,0072 Ag.
5. 0,3904 g ergaben 17,0 ccm Stickstoff bei 10° C und 750,5 mm.

Berechnet für		Gefunden:				
$C_{11}H_8Cl_3NO$		1.	2.	3.	4.	5.
C	47,75	47,44	47,75	—	—	—
H	2,90	2,80	2,95	—	—	—
Cl	38,48	—	—	38,35	38,42	—
N	5,08	—	—	—	—	5,15
O	5,79	—	—	—	—	—
	100,00					

Bezüglich der Konstitution des Chlorids sei bemerkt, dass man für dasselbe, die symmetrische Stellung des Anilrests vorausgesetzt, 2 Formeln aufstellen kann:

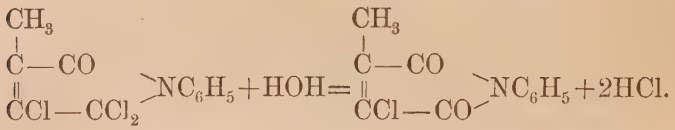
1) 

2) 

Mit Rücksicht auf das S. 8 angeführte Schema wird die Formel 1) bei allen späteren Betrachtungen zugrunde gelegt.

b) Monochlorcitraconanil.

Dasselbe entsteht aus dem Chlorid, wie bereits oben angeführt, durch Kochen mit Wasser, in dem es schwer löslich ist. Da es sich in Alcohol leicht löst, erhält man es am einfachsten durch Erhitzen des Chlorids mit mässig verdünntem Weingeist.



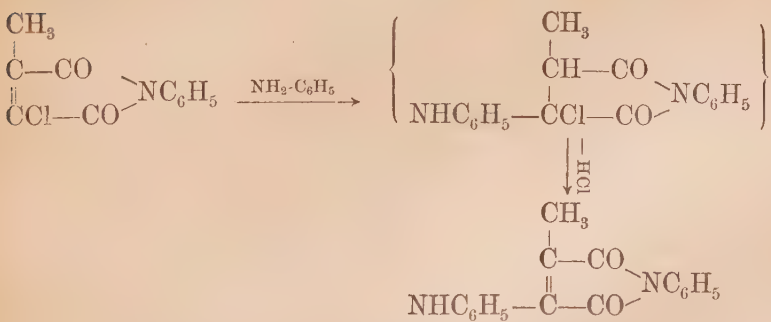
Es krystallisiert je nach der Koncentration in grossen oder kleinen luftbeständigen Nadeln, die spröde sind und sich leicht pulverisieren lassen. Für das Monochlorcitraconanil ist ebenso wie für das Citraconanil die gelbe Farbe charakteristisch. Der Körper lässt sich im Vakuum destillieren: Sdp. 190° bei 19 mm. Bei 135° schmilzt er zu einer gelben Flüssigkeit. In Methyl-, Aethylalkohol und Aether ist er löslich, in Petroläther fast unlöslich. Die Elementaranalysen wurden mit Bleichromat, die Chlorbestimmungen mit Kalk ausgeführt.

1. 0,218 g ergaben 0,4768 CO_2 und 0,0795 H_2O.
2. 0,1733 g „ 0,3801 CO_2 und 0,0607 H_2O.
3. 0,2733 g „ 0,1635 AgCl und 0,009 Ag.
4. 0,2466 g „ 0,158 AgCl und 0,0023 Ag.
5. 0,1346 g „ 7,8 ccm Stickstoff bei 23° und 758 mm.

Berechnet für:	Gefunden:				
$C_{11}H_8ClNO_2$	1.	2.	3.	4.	5.
C 59,59	59,65	59,82	—	—	—
H 3,62	4,05	3,89	—	—	—
Cl 16,01	—	—	15,88	16,14	—
N 6,32	—	—	—	—	6,51
O 14,46					
100,00					

c) Anilidocitraconanil.

Bringt man Anilin und Monochlorcitraconanil in verdünnter alkoholischer Lösung zusammen, so scheiden sich nach einigen Tagen schön ausgebildete gelbe Täfelchen aus. Die abfiltrierte Lösung gab starke, das neue Produkt mit CaO geglüht, keine Chlorreaktion. Letzteres zeigt, dass auch das Chlor an der doppelten Bindung reaktionsfähig ist. Der neue Körper ist das Anilidocitraconanil, das sich nach folgendem Schema bildet:



Am bequemsten erhält man das Anilidoanil, wenn man Anilin und Monochlorcitraconanil im Verhältnis von 2 Mol. zu 1 Mol. in alkoholischer Lösung etwa 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich der neue Körper fast quantitativ aus, da er in kaltem Alkohol schwer löslich ist.

Um ihn von anhaftendem salzsaurem Anilin zu befreien, wird er mit kaltem verdünntem Alkohol nachgewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 96 pCt. Alkohol erwies er sich als analysenrein vom konstanten Schmelzpunkt: 157°.

Goldgelbe, vierseitige Tafeln oder Schüppchen mit starkem Fettglanz. In Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich, leichter löslich in Chloroform. In Petroläther ist er ganz unlöslich; er erteilt diesem Reagens trotz seines intensiven Färbevermögens nicht die mindeste Färbung.

1 g löst sich in etwa 30 ccm siedendem Weingeist.

Es wurden folgende Analysen ausgeführt:

1. 0,2033 g ergaben 0,5467 CO_2 und 0,1043 H_2O.
2. 0,1933 g „ 0,5196 CO_2 „ 0,0913 H_2O.
3. 0,2100 g „ 0,5647 CO_2 „ 0,1002 H_2O.
4. 0,1737 g „ 15,8 ccm Stickstoff bei 25° und 757 mm.
5. 0,2523 g ergaben 22,4 ccm Stickstoff bei 23° und 756,5 mm.

Berechnet für:		Gefunden:				
$C_{17}H_{14}N_2O_2$		1.	2.	3.	4.	5.
C	73,35	73,35	73,31	73,33	—	—
H	5,05	5,70	5,25	5,30	—	—
N	10,10	—	—	—	10,10	9,95
O	11,50	—	—	—	—	—
	100,00					

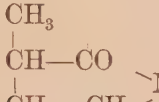
d) Reduktion des Monochlorcitraconanildichlorids mit Natriumamalgam und Eisessig. Methylanilidocrotonsäure γ-Lactam.

Anschütz und Beavis[1]) hatten durch Reduktion des Dichlormaleinanildichlorids das γ-Phenylamido-

1) Inaug.-Dissert. v. C. Beavis, Würzburg 1892, S. 36 ff.

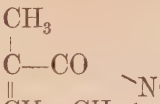
buttersäurelactam erhalten und waren von diesem durch Aufspalten mittelst Barythydrat zu einem Salz der γ-Phenylamidobuttersäure gelangt; diese Reaktion war ein wichtiges Argument für die Annahme der symmetrischen Struktur des Dichlormaleinanildichlorids und damit auch des Succinanils. Ganz ähnlich liegt die Sache für das Citraconanil.

Unter der Voraussetzung, dass die Reduktion des Monochlorcitraconanildichlorids geradeso verliefe wie die des Dichlormaleinanildichlorids, würde man die Entstehung eines Lactams erwarten können, dem folgende Strukturformel zukäme:



(Vgl. S. 13 u. 14).

Die Reduktion ergab jedoch die Bildung eines Körpers, dessen Analysen auf eine um 2H-Atome ärmere Formel stimmende Zahlen ergaben; da demnach noch eine doppelte Bindung vorhanden sein muss, käme dem ungesättigten Lactam die Formel zu:



Die Reduction wurde mit Eisessig und 3 pCt. Natriumamalgam in ätherischer Lösung ausgeführt. Auf 13,3 g Chlorid kam die vierfache Menge des auf 8 Atome Wasserstoff berechneten Natrium: 1330 g Quecksilber und 40 g Natrium.

Zu der ätherischen Lösung des Chlorids, die in einer Kältemischung stand, tropfte eine ätherische Eisessiglösung sehr langsam zu; erst nach 2 Tagen war aller Eisessig (etwas mehr wie die berechnete Menge)

zugegeben. Dabei wurde häufig geschüttelt, um das entstandene flüssige Amalgam recht wirksam zu erhalten. Nach 8 Tagen wurde die Reaktionsmasse verarbeitet. Die ätherische Lösung wurde abgesaugt, und das Natriumacetat wiederholt mit trocknem Aether ausgeschüttelt. Beim Einengen der ätherischen Lösung schieden sich an den Gefässwänden prachtvolle lange Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 97—97,5° aus. Auch der umkrystallisierte Körper zeigte diesen Schmelzpunkt. Mit Natrium geglüht gab er Stickstoffreaktion, mit CaO geglüht keine Chlorreaktion. Die Theorie fordert eine Ausbeute von 8 g; erhalten wurden $5^1/_2$ g, also rund 70 pCt. Ausbeute. Aus heissem Wasser lässt sich der Körper umkrystallisieren; er schmilzt erst und schwimmt darauf in Form öliger Tropfen. Die Krystalle, feine weisse Nadeln, sind bedeutend kleiner als die aus Aether erhaltenen.

Mit Wasserdämpfen ist das Lactam etwas flüchtig, in Alkohol leicht löslich; aus verdünntem Alkohol scheidet es sich zuweilen als Oel, zuweilen in Nadeln aus. Auch in Aceton und Chloroform ist es leicht löslich.

Die nachfolgenden Analysen zeigen, dass die doppelte Bindung durch die Reduktion nicht gesprengt worden ist. Das gesättigte Lactam verlangt:

75,40 pCt C und 7,44 pCt. H,

das ungesättigte dagegen:

76,30 pCt C und 6,36 pCt. H.

Der erhaltene Körper, der als das phenylierte Lactam der α-Methylcrotonsäure aufzufassen ist, hat die Eigenschaft, sich durch Natriumamalgam nicht in die entsprechende gesättigte Verbindung überführen zu lassen, mit der Crotonsäure gemein.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,2629 g ergaben 0,153 H_2O (die CO_2-Bestimmung ging verloren).
2. 0,2100 g ergaben 0,5884 CO_2 und 0,1243 H_2O.
3. 0,1400 g ergaben 0,3912 CO_2 und 0,082 H_2O.
4. 0,2060 g ergaben 14,7 ccm Stickstoff bei 10,5° C und 758 mm.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{11}H_{11}NO$	1.	2.	3.	4.
C 76,30	—	76,41	76,21	—
H 6,36	6,47	6,58	6,50	—
N 8,09	—	—	—	8,50
O 9,25	—	—	—	—
100,00.				

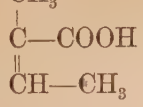
Ein Versuch, durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung des Lactams ein salzsaures Salz zu gewinnen, misslang; selbst nach längerem Stehen blieb die Flüssigkeit klar, und das angewandte Material konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

e) Aufspaltung des Lactams mit Barythydrat.

Die Aufspaltung mit Barythydrat sollte, wie bereits oben angeführt, den Nachweis erbringen, ob das Citraconanil und seine Derivate den Anilrest in symmetrischer Stellung enthalten oder nicht. Würde Brückenstickstoff und nicht Brückensauerstoff vorhanden sein, so müsste die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{-}CO \\ \| \\ CH{-}CH_2 \end{array} \!\!\diagdown\!\! NC_6H_5 + \overset{(I)}{M}(OH) = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{-}COOM \\ \| \\ CH{-}CH_2 \end{array} . NHC_6H_5.$$

Dieser Körper würde das Salz einer phenylierten Amidosäure sein; die Amidosäure selbst ein Derivat einer ungesättigten Monocarbonsäure, der α-Methylcrotonsäure oder Tiglinsäure von der Formel:



1 g Lactam wurde mit einer Lösung von 4 g Barythydrat im geschlossenen Rohr 3 Tage im Wasserbad erhitzt, bis alle öligen Tröpfchen verschwunden waren. Die Reaktionsmasse wurde von ausgeschiedenem Barythydrat abfiltriert und in die Lösung CO_2 eingeleitet. Nachdem das $BaCO_3$ abfiltriert war, wurde das Filtrat eingeengt, anfangs im Vakuum, schäumte aber so heftig, dass nachher unter gewöhnlichem Druck operiert werden musste. Es schieden sich ölige Tröpfchen aus, die unverändertes Lactam repräsentierten; zugleich wurde die Masse syrupös. Eine Probe des mit Wasser aufgenommenen Syrups gab mit Salzsäure einen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss der Säure wieder löste. Mit Silbernitrat fielen weisse Flocken aus, die sich als ausserordentlich lichtempfindlich erwiesen und der Analyse nach das Silbersalz der Amidosäure darstellten. Es wurde schnell mit Wasser, Alkohol und Aether nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. — Die Reaktion verläuft keineswegs glatt; es findet sich stets im Reaktionsgemisch eine beträchtliche Menge Anilin, das auch im Destillat mittelst der Runge'schen Chlorkalkreaction nachgewiesen wurde.

2 g Lactam ergaben kaum ein halbes Gramm Silbersalz, und auch trotz mehrfach abgeänderter Reaktionsbedingungen konnten keine besseren Ausbeuten erzielt werden.

1. 0,1447 g ergaben 0,052 Ag.
2. 0,1042 g „ 0,1674 CO_2 und 0,0398 H_2O.

Berechnet auf:		Gefunden:	
$C_{11}H_{12}AgNO_2$		1.	2.
Ag	36,22	35,94	—
C	44,30	—	43,81
H	4,03	—	4,24
N	4,71	—	—
O	10,74	—	—
	100,00.		

Verschiedene andere Analysen gaben zum Teil beträchtlich abweichende Werte für das Silbersalz, das eben der Reinigung durch Krystallisation unzugänglich war.

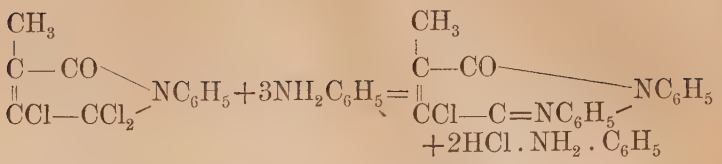
f) Einwirkung von Basen auf das Chlorid.

α) Einwirkung von Anilin.

Chlorcitracondianil.

4,3 g Anilchlorid wurden in absolutem Aether gelöst und 4,5 g Anilin zugegeben (4,3 = 3 Mol.). Am folgenden Tage hatte sich schon eine ziemliche Menge eines feinkörnigen, weissen Niederschlags ausgeschieden, der sich im Laufe weiterer 3 Tage beträchtlich vermehrte. Bei dem Versuch war der Zutritt von Feuchtigkeit aufs sorgfältigste vermieden. Der Niederschlag gab starke Chlorreaktion, war in Alkohol und Wasser leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt 195°. Es war salzsaures Anilin (Pinner, Schmelzpunkt: 192°).

Letzteres hatte sich jedoch noch nicht in der der Gleichung:



entsprechenden Menge ausgeschieden; dazu war im ganzen über eine Woche nötig. Beim Einengen der vom salzsauren Anilin befreiten ätherischen Lösung erhielt ich schöne, gelbe Blättchen, die an Farbe und Glanz dem Anilidocitraconanil sehr ähnlich sahen. Der Körper gab starke Chlorreaktion und schmolz bei 125°. Aus der Mutterlauge erhielt ich einen bei etwa 102° schmelzenden Körper, der nachher als ein Gemisch erkannt wurde. Mit der Lupe waren deutlich zwischen den gelben Blättchen hellgelbe Nadeln zu sehen. Um eine Trennung herbeizuführen, wurden mit verschiedenen Agentien Lösungsversuche angestellt. In Methylalkohol, Aceton und Aether waren beide leicht löslich; Petroläther erwies sich als ausgezeichnetes Trennungsmittel, indem die Nadeln rein nach erfolgtem Nachwaschen mit diesem Reagens zurückblieben. 0,6 g des Gemischs ergaben weniger als 0,1 g dieser Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. Letzterer, sowie die geringe Löslichkeit in Petroläther und die Chlorreaktion sprachen dafür, dass Monochlorcitraconanil vorlag, das wohl schon von vornherein dem Chlorid beigemischt war.

Das Produkt vom Schmelzpunkt 125° wurde aus 99 pCt. Alkohol umkrystallisiert und schied sich daraus in kleinen, dünnen, sechsseitigen Täfelchen von gleichem Schmelzpunkt aus. Die Analysen gaben auf Monochlorcitracondianil stimmende Zahlen.

1. 0,1372 g ergaben 0,0594 H_2O und 0,3443 CO_2.
2. 0,2115 „ „ 0,0866 H_2O und 0,536 CO_2.

3. 0,1909 g ergaben 0,081 H_2O und 0,482 CO_2.
4. 0,247 „ „ 20,0 ccm Stickstoff bei $7^1/_2{}^0$ C. und 755 mm.
5. 0,2375 g ergaben 0,1012 AgCl und 0,0125 Ag.

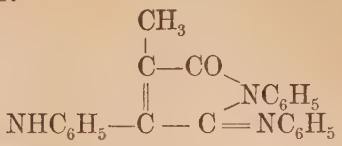
Berechnet für:		Gefunden:				
$C_{17}H_{13}ClN_2O$		1.	2.	3.	4.	5.
C	68,78	68,44	69,12	68,86	—	—
H	4,40	4,81	4,55	4,71	—	—
N	9,47	—	—	—	9,73	—
Cl	11,95	—	—	—	—	12,27
O	5,40	—	—	—	—	—
	100,00					

Als Darstellungsmethode für das Monochlorcitraconditanil eignet sich folgendes Verfahren. Man löst das Chlorid in $CHCl_3$ oder CCl_4 und setzt die berechnete Menge Anilin zu, also auf 1 Mol. Chlorid 3 Mol. Anilin. Taucht man dann die Mischung eine Minute in ein siedendes Wasserbad, so erfolgt die Reaktion unter momentaner Ausscheidung von salzsaurem Anilin, das in beiden Reagentien so gut wie unlöslich ist. Aus dem Filtrat kann dann das Dianil direkt zur Krystallisation gebracht werden. Auch durch Kochen des Chlorids und Anilins in ätherischer Lösung lässt sich das Dianil leicht und schnell gewinnen.

Einwirkung von Anilin auf Chlorcitraconditanil.

Um zu untersuchen, ob sich das Chlor in dem Dianil ähnlich wie im Monochlorcitraconanil durch den Anilidrest austauschen lässt, wurden 1,3 g des Dianils mit 0,8 g Anilin — 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Dianil — in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen hatte sich beim Abkühlen nichts ausgeschieden. Durch

Einengen der Lösung wurden Krystallkrusten vom Schmp. 123—124° erhalten; es war dies unverändertes Dianil. Erst beim Erhitzen auf 120° während 2 Tagen schien eine Reaktion erfolgt zu sein. Ich erhielt einen einheitlich aussehenden Körper von gelber Farbe, der bei 153—154° schmolz. Die Elementaranalyse gab auf die Formel:



keine stimmenden Zahlen.

0,0881 g ergaben 0,0433 H_2O und 0,2344 CO_2.

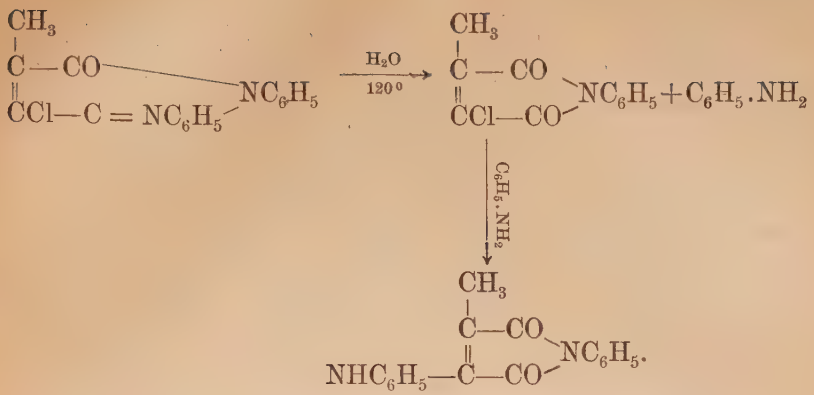
Berechnet:	Gefunden:
C 78,15 %	72,56 %
H 5,39 „	5,46 „

Diese Zahlen stimmen annähernd ebenso wie der Schmelzpunkt mit den für das Anilidoanil berechneten Werten. Durch einmaliges Umkrystallisieren erhielt ich in der That ein Produkt vom Schmelzpunkt 157°; auch die Elementaranalyse gab scharf auf das Anilidoanil stimmende Zahlen.

0,153 g ergaben 0,0716 H_2O und 0,4107 CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C 73,35	73,21
H 5,05	5,20.

Von der Entstehung dieses Körpers kann man sich durch die Annahme Rechenschaft geben, dass Wasser — es war 95 pCt. Alkohol angewandt — bei der hohen Temperatur an dem mit den 2 Anilgruppen behafteten Kohlenstoffatom 1 Mol. Anilin abspaltet, und letzteres auf das so entstandene Monochlorcitraconanil wie sonst reagiert.



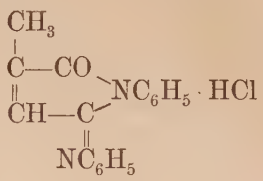
Diese Annahme war um so gerechtfertigter, als beim mehrtägigen Erhitzen des Dianils und Anilin in absolut-alkoholischer Lösung gar keine Einwirkung erfolgte.

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das Dianil.

6,9 g Dianil wurden in absolut-ätherischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig nach dem auf S. 17 beschriebenen Verfahren behandelt. Die Farbe der Lösung wurde bedeutend heller, und nach 8 Tagen wurde die Masse verarbeitet. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb eine gelbe dicke Flüssigkeit zurück, die nicht erstarren wollte. Bei einem Versuch, das Oel zu destillieren, spaltete es Anilin ab, jedoch erst im Vakuum bei 200°. Als einige Tropfen übergegangen waren, wurde die Destillation unterbrochen, und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas erfolgte reichliche Ausscheidung eines weissen Körpers, der nach dem Trocknen im Vakuum ein weisses Pulver darstellte, das an der Luft unter Gelbfärbung schnell verharzt.

Ein Schmelzpunkt konnte infolgedessen nicht bestimmt werden, und nur durch schnelles Operieren gelang es, den Körper in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu benutzen.

Das salzsaure Salz des Reduktionsproduktes von der Formel:



verlangt 11,86 pCt. Cl.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,101 g —→ 0,037 AgCl und 0,0143 Ag.

Gefunden: 13,71 %.

Jedenfalls lag hier kein chemisches Individuum vor, und da es nicht gelang, ein solches zu isolieren, wurden die Versuche abgebrochen.

β) Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid.

Chlorcitraconimidoanil.

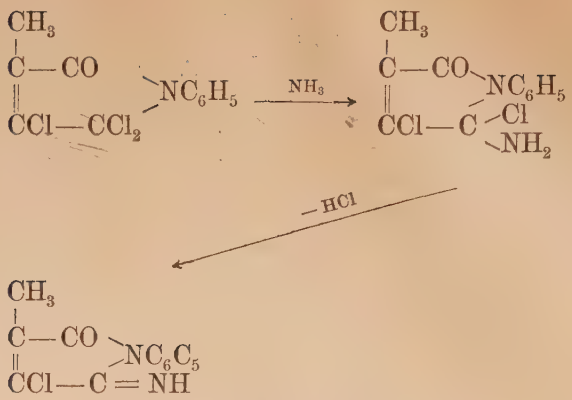
Ammoniak wirkt auf die absolut-ätherische Lösung des Chlorids nicht ein; selbst nach 14 tägigem Stehen der mit NH_3 gesättigten Lösung schied sich kein Salmiak aus. Nach einigen misslungenen Versuchen gelang es, den dem Monochlorcitracondianil entsprechenden Körper, das Monochlorcitraconimidoanil zu fassen. In eine concentrierte ätherische Lösung des Chlorids trug ich allmählich eine absolut-alkoholische Ammoniaklösung im Ueberschuss ein; es erfolgte Trübung unter Gelbfärbung der Lösung und Ausscheidung eines körnigen Niederschlags schon in der Kälte. Nach 24stündigem Stehen wurde der Salmiak abfiltriert, dessen

Menge der Theorie entsprach. Das Filtrat wurde im Vakuum fast bis zur Trockne eingedampft, die Mutterlauge abgegossen und die dunkelgelb gefärbten Krystallkrusten mehrere Male aus Aether umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich goldgelbe Nadeln, die zu büschelförmigen Gruppen vereinigt waren. Sie schmolzen genau bei 116°; einen Moment später trat Schwärzung ein und völlige Zersetzung unter Bildung weisser Dämpfe. Bei den folgenden Analysen mischte ich die Substanz sehr innig mit gepulvertem Bleichromat und leitete die Verbrennung sehr langsam.

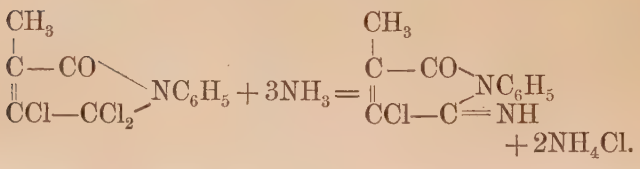
1. 0,1630 g ergaben 0,063 H_2O und 0,3556 CO_2.
2. 0,2237 „ „ 0,1359 AgCl und 0,0071 Ag.
3. 0,1578 „ „ 17,0 ccm bei 8° und 753 mm.
4. 0,2893 „ „ 30,0 ccm bei 7° und 769 mm.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{11}H_9N_2OCl$		1.	2.	3.	4.
C	59,84	59,50	—	—	—
H	4,09	4,29	—	—	—
Cl	16,07	—	16,06	—	—
N	12,74	—	—	12,89	12,72
O	7,25	—	—	—	—
	99,99.				

Die Analysen lassen keinen Zweifel darüber, dass die Imidgruppe an Stelle der beiden Chloratome tritt; das Monochlorcitracondiamidoanil verlangt 55,55 pCt. C, 5,06 pCt. H, 14,92 pCt. Cl und 17,73 pCt. N, also namentlich im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt stark abweichende Werte. Sehr wahrscheinlich verläuft die Reaktion in 2 Phasen:



Die Reaktionsgleichung würde lauten:



Das Imidoanil ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Aether und Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Ammoniak-Entbindung glatt in das Monochlorcitraconanil über; durch Zusatz einiger Tropfen koncentrierter Salzsäure wird die Umwandlung beschleunigt.

---

g) Verhalten des Chlorids gegen Alkohole.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, verläuft die Einwirkung von Alkoholen auf das Dichlormaleinanilchlorid einerseits und auf das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid andererseits in verschiedener Weise; bei dem ersteren entstehen aus Methyl- und Aethylalkohol der Dimethyl-, bezw. der Diaethyläther, bei dem letzteren unter Chloralkyl-Abspaltung das as-Dimethyldichlorsuccinanil; nur Phenol

lieferte hier den Diphenoläther. Es war von Interesse, zu erforschen, welches Verhalten das Monochlorcitraconanildichlorid Alkoholen gegenüber zeigt, ob es sich dem einen oder anderen der genannten Chloride analog verhält. Die folgenden Versuche ergaben insofern ein überraschendes Resultat, als sich durch Einwirkung von Alkoholen der Fettreihe und von wahren Alkoholen der Benzolklasse, als deren Vertreter ich den Benzylalkohol wählte, das Monochlorcitraconanil bildete; Methylalkohol dagegen verhielt sich abweichend, indem sehr wahrscheinlich das eine Chloratom durch die Hydroxyl-, das andere durch die Methoxyl-Gruppe ersetzt wurde.

Die Versuche reihen sich in folgender Weise an einander: Einwirkung von

α) Methylalkohol
β) Aethylalkohol
γ) Benzylalkohol
δ) Phenol

} auf Monochlorcitraconanildichlorid.

α) Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid.

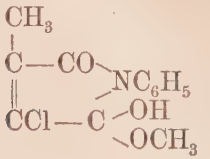
Die Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid wurde unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen, einmal durch Erhitzen des Chlorids mit überschüssigem Alkohol, dann durch Kochen der absolut-ätherischen Lösungen und schliesslich durch Stehenlassen derselben an einem kühlen Ort. Auf allen diesen Wegen kam ich zu einem wohlcharakterisierten Körper, absolute Trockenheit der Reagentien und Gefässe vorausgesetzt. Bei Anwendung von 20 g Chlorid erhielt ich bis zu einem Gramm schwere Krystalle, die anscheinend dem triklinen System angehören. Dieselben sind vollkommen durchsichtig, werden aber beim Herausnehmen aus der Mutterlauge weiss, ohne indess zu verwittern.

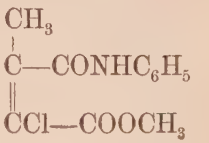
Mit dem Hauptprodukte krystallisierte aus der Mutterlauge stets eine kleine Menge Monochlorcitraconanil, das sich von dem ersteren nicht vollständig trennen lässt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus trocknem Methylalkohol oder Petroläther erwies sich der Körper als analysenrein vom konstanten Schmelzpunkt 114°. Ich glaubte, den Dimethyläther des Chlorcitraconanils gefasst zu haben; die Elementaranalysen gaben aber zu niedrige Zahlen und stimmten scharf auf die Formel $C_{12}H_{12}NO_3Cl$. Die Analysen wurden mit Substanz verschiedener Bereitung ausgeführt.

1. 0,2562 g ergaben 0,116 H_2O und 0,533 CO_2
2. 0,1710 „ „ 0,0791 „ „ 0,356 „
3. 0,2692 „ „ 0,117 „ „ 0,559 „
4. 0,1887 „ „ 0,0835 „ „ 0,3907 „
5. 0,1534 „ „ 0,0786 AgCl „ 0,0055 Ag.
6. 0,1417 „ „ 0,0691 „ „ 0,0078 „
7. 0,176 „ „ 0,0878 „ „ 0,007 „
8. 0,2295 „ „ 0,1160 „ „ 0,0077 „
9. 0,2296 „ „ 11,3 ccm Stickstoff bei 15° C. und 763,5 mm.

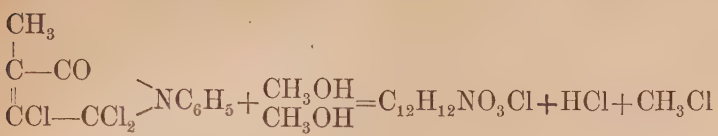
Berechnet für:		Gefunden:								
$C_{12}H_{12}NO_3Cl$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	
C	56,80	56,81	56,79	56,63	56,47	—	—	—	—	—
H	4,74	5,04	5,14	4,83	4,92	—	—	—	—	—
Cl	13,99	—	—	—	—	13,85	13,86	13,64	13,60	—
N	5,54	—	—	—	—	—	—	—	—	5,79
O	18,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100,00.									

Für die empirische Formel $C_{12}H_{12}NClO_3$ sind 2 Strukturfälle möglich:

1) 

2) 

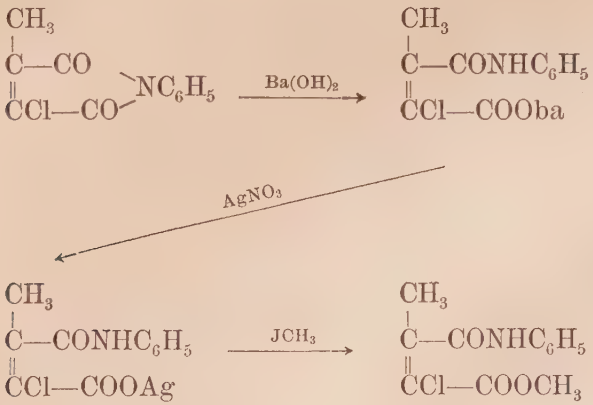
d. i. der Methyläther der Monochlorcitraconanilsäure. Die Reaktionsgleichung lautet:

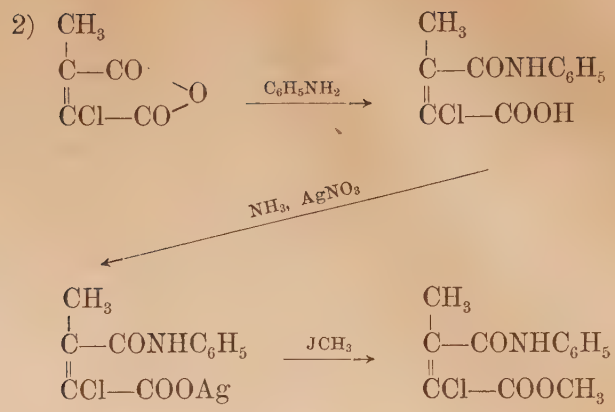


Die Abspaltung von Salzsäure wurde in der That nachgewiesen; der Nachweis des Chlormethyls gelang jedoch wegen der Langsamkeit der Reaktion nicht. — Die Vermutung, dass der Körper Krystallalkohol enthalten könne, bestätigte sich nicht, da er sowohl im Vakuum als auch beim Erhitzen auf 100° sein Gewicht nicht änderte.

Um nun den Nachweis zu führen, ob der fragliche Körper der Monochlorcitraconanilsäuremethyläther ist oder nicht, versuchte ich letzteren auf 2 durch folgende Schemata veranschaulichten Wegen darzustellen:

1)

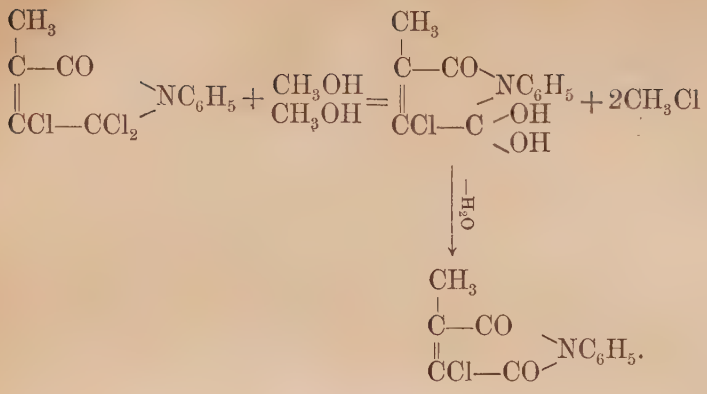




Die ausführliche Beschreibung der angeführten Reaktionen findet sich im zweiten Teile dieser Arbeit; hier sei nur erwähnt, dass auf Zusatz von Jodmethyl zu dem in Aether suspendierten Silbersalz der Monochlorcitraconanilsäure quantitative Abscheidung von Jodsilber erfolgte, dass aber beim Eindunsten des Aethers Monochlorcitraconanil zurückbleibt, ein Beweis, dass der Methyläther der Monochlorcitraconanilsäure in freiem Zustand nicht existenzfähig ist. Damit wäre also die Formel 2) ausgeschlossen, und der in Frage stehende Körper wäre sehr wahrscheinlich als ein Methoxyl-Hydroxyl-Derivat des Monochlorcitraconanils aufzufassen.

Durch Behandeln des Körpers mit alkoholischem Kali gelang es mir nicht, ein einheitliches Produkt herauszuarbeiten; nach längerem Kochen und Abdestillieren erhielt ich eine braune klebrige Masse. Mit verdünntem Alkohol lässt sich der Körper längere Zeit kochen, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die auf S. 30 erwähnte Entstehung des Monochlorcitraconanils zeigt, dass folgende Nebenreaktion verläuft:



β) **Einwirkung von Aethylalkohol auf das Chlorid.**

Zu 2,8 g reinem Chlorid, in Aether gelöst, wurde etwas mehr als die berechnete Menge absoluten Alkohols allmählich zugegeben, und die Mischung sich selbst überlassen. Da sich nach mehreren Tagen nichts ausgeschieden hatte, wurde der grösste Teil des Aethers abdestilliert. Beim Abkühlen schieden sich feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 135° aus. Die Elementaranalyse gab auf Monochlorcitraconanil stimmende Zahlen.

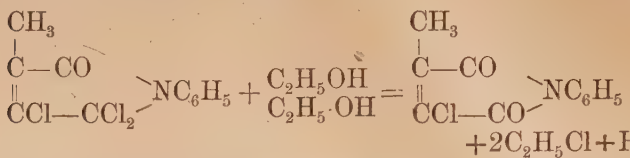
0,1978g ergaben 0,0704 H_2O und 0,4306 CO_2.

Berechnet:		Gefunden:
C	59,59	59,37
H	3,62	3,95

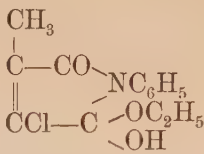
Der Diäthyläther verlangt 61,02 pCt. C und 6,1 pCt. H.

Die Entstehung des Monochlorcitraconanils zwingt zu der Annahme, dass sich Aethylchlorid abgespalten hat. In der That konnte bei der direkten Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid beim gelinden Erwärmen Chloräthyl durch Geruch und Grünfärbung der Flamme

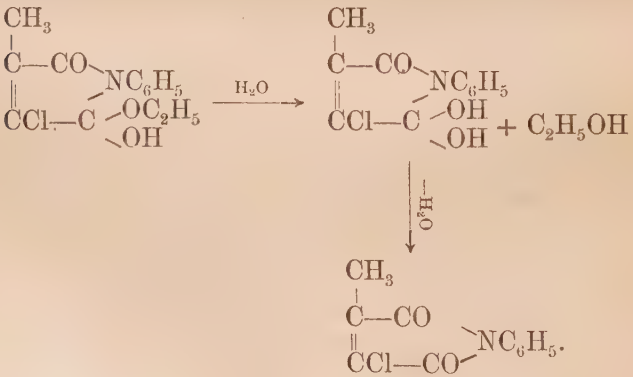
nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft demnach im Sinne der Gleichung:



Möglicherweise entsteht auch hier analog der Methylalkohol-Reaction zunächst ein Körper der Konstitution:



der dann durch das bei der oben angeführten Gleichung entstandene Wasser verseift wird unter Bildung eines dihydroxylierten Körpers, der unter Wasserabspaltung in das Monochlorcitraconanil übergeht:

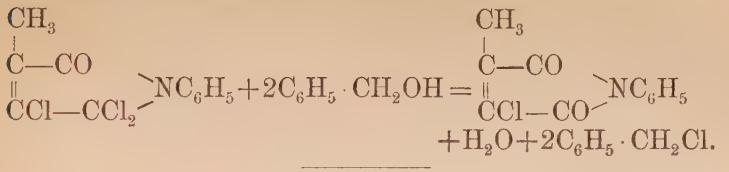


γ) **Einwirkung von Benzylalkohol auf das Chlorid.**

Zu 2g Chlorid liess ich allmählich 2,1g wasserfreien Benzylalkohol vom Sdp. 99° bei 15 mm zutropfen. Aus der ätherischen Lösung, die über eine Woche stand, schied sich nichts aus. Eine Probe des nach

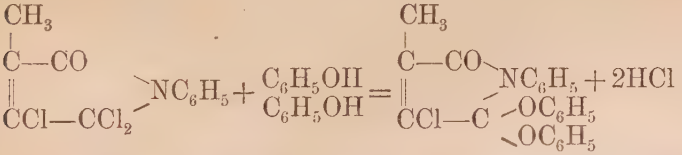
dem Abdestillieren des Aethers erhaltenen Krystallbreis versuchte ich im Vakuum zu trocknen, was aber nicht gelang, da Benzylchlorid anhaftete, das durch Siedepunkt und Chlorreaktion nachgewiesen werden konnte.

Der aus Alkohol umkrystallisierte Rückstand hatte den Schmelzpunkt 135° und alle Eigenschaften des Monochlorcitraconanils. Hier verläuft die Reaktion demnach wie beim Aethylalkohol:



δ) **Einwirkung von Phenol auf das Chlorid.**

In der Bildung des Phenoläthers zeigt sich die Analogie des Chlorcitraconanildichlorids mit dem as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid.



Fügt man zu der ätherischen Lösung des Chlorids die berechnete Menge wasserfreies Phenol, in Aether gelöst, so tritt keine HCl-Abspaltung ein, und nach achttägigem Stehen krystallisierte, nachdem der überschüssige Aether im Vakuum verjagt war, unverändertes Chlorid aus. Erst beim Kochen der ätherischen Lösungen spaltet sich eine kleine Menge Salzsäure ab, und beim Einengen erhielt ich neben unverändertem Chlorid schöne vierseitige Täfelchen von rein weisser Farbe; dieselben zeigten, mechanisch von anhaftendem Chlorid losgelöst, den Schmelzpunkt 125°.

Rascher, aber auch nicht quantitativ verläuft die Einwirkung von Phenol, wenn man dasselbe mit dem Chlorid in einem höher siedenden Lösungsmittel, wie Petroleumbenzin oder Benzol kocht. Aus Benzin erhält man den Diphenoläther in blätterartigen Krystallaggregaten, die aus kleinen über- und nebeneinander geschichteten vierseitigen Täfelchen bestehen. In Alkohol, Aether und namentlich in Chloroform ist der Körper leicht löslich; Zusatz von Wasser bewirkt in der alkoholischen Lösung milchige Trübung und nachherige Ausscheidung von kleinen Krystallen der genannten Form.

Die Analysen gaben auf die Theorie gut stimmende Zahlen:

1. 0,2345 g ergaben 0,6043 CO_2 und 0,1004 H_2O.
2. 0,1493 g ergaben 0,041 AgCl und 0,0102 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{23}H_{18}ClNO_3$		1.	2.
C	70,49	70,28	—
H	4,60	4,76	—
Cl	9,05	—	9,04
N	3,58	—	—
O	12,26		
	99,98		

II. Darstellung der Monochlorcitraconanilsäure.

Den Anstoss zu den in diesem Teil angeführten Versuchen gab die Entscheidung der Frage, ob das Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf das Monochlorcitraconanildichlorid als der Methyläther der Monochlorcitraconanilsäure aufzufassen ist oder nicht.

Es wurde bereits auf Seite 32 angedeutet, dass die Erbringung des Identitätsbeweises nicht gelang. Wenn also auch der ursprüngliche Zweck dieser Versuche nicht erreicht wurde, so hatten dieselben doch einige recht interessante Resultate aufzuweisen, die im folgenden mitgeteilt werden. Die erste Abteilung behandelt die Einwirkung von Anilin auf Monochlorcitraconsäureanhydrid, die zweite die Aufspaltung des Monochlorcitraconanils mit Barythydrat.

a) Einwirkung von Anilin auf Monochlorcitraconsäureanhydrid: die Monochlorcitraconanilsäure.

Da ich bei der Bereitung des Ausgangsmaterials betreffs der Methode von den weiter unten genannten Autoren an verschiedenen Stellen abwich, führe ich im Folgenden die Darstellung des Materials im Zusammenhang vor.

Das Chlorcitraconsäureanhydrid wurde nach der Gottlieb'schen Methode aus der Chlorcitramalsäure gewonnen. Diese erhielt ich durch Einleiten von Chlor in eine mässig verdünnte Lösung von neutralem citraconsaurem Natrium (Gottlieb) [1]. Ich fand die Angaben dieses Forschers vollkommen bestätigt. Mittelst Baryumacetat fällte ich das schwerlösliche Baryumsalz, das auf dem Saugfilter gut mit kaltem Wasser gewaschen wurde, um es von den anhaftenden Oeltröpfchen, die sich beim Chlorieren gebildet, zu befreien. Das Baryumsalz wurde mit konzentrirter Salzsäure übergossen und im Wasserbad zur völligen Abscheidung des Chlorbaryum einige Zeit erwärmt.

1) Journal für pr. Ch. 4 (2), S. 311.

Dann wurde die Salzsäure bei möglichst niederer Temperatur im Vakuum abgedunstet, wobei zugleich kleine Oeltröpfchen mit übergingen, die sich im Destillat wieder lösten. Durch Extraktion des trocknen Rückstandes mit Aether und nachheriges Abdestillieren des letzteren erhielt ich einen dicken Syrup, der sich erst nach mehreren Tagen in einen Krystallbrei verwandelte. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden grosse Krystalle erhalten, deren Elementaranalyse auf Chlorcitramalsäure stimmende Zahlen gab.

0,22g ergaben 0,080 H_2O und 0,2672 CO_2

Berechnet:	Gefunden:
C 32,86	33,12
H 3,85	4,04

Die Säure schmolz bei 138° in Uebereinstimmung mit der von Melikoff und Feldmann [1]) gemachten Angabe (139°). Gottlieb giebt den Schmelzpunkt irrtümlicher Weise zu 100° an.

Die so gewonnene Chlorcitramalsäure, die von Gottlieb [2]) ausführlich beschrieben worden ist, wurde behufs Gewinnung des Chlorcitraconsäureanhydrids aus einem Fraktionskolben mit angeschmolzener Vorlage destilliert. Zunächst ging Wasser über und ölige Tropfen von höchst stechendem Geruch; bei höherer Temperatur folgte ein schwach gelbgefärbtes Oel, das bald zu einem Krystallkuchen erstarrte. Das überstehende Wasser wurde abgegossen, und das feste Rohprodukt behufs Reinigung für sich destilliert. Im Vakuum ging neben Wasser ein gelbliches Oel über — jedenfalls dasselbe, das sich zunächst bei der Destillation der Chlorcitramalsäure gebildet und sich

1) Lieb. Ann. 253, S. 89.
2) Ann. 160. 101 ff.

später mit dem Hauptprodukt vermischt hatte, — welches flüssig blieb und Augen und Nasenschleimhäute aufs heftigste angriff.

Beim weiteren Destillieren unter gewöhnlichem Druck ging das Anhydrid bei etwa 210° in Uebereinstimmung mit den Swarts'schen [1]) Angaben unzersetzt über und sammelte sich als weisse Krystallmasse, die jedoch mit dem genannten Oel noch verunreinigt war.

Da mir durch Destillation die Reindarstellung nicht gelang, versuchte ich dieselbe durch Lösungsmittel zu erzielen. In Tetrachlorkohlenstoff ist das Chlorcitraconsäureanhydrid ziemlich leicht löslich, während das Oel darin zu Boden sinkt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren erhielt ich das Anhydrid in glänzenden, weissen Schüppchen vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Behufs Ueberführung in die entsprechende Anilsäure wurde das Anhydrid in absolutem Aether gelöst, der dasselbe leicht aufnimmt. Etwas mehr als die berechnete Menge Anilin wurde in absolut-ätherischer Lösung zutropfen gelassen. Es erfolgte eine leichte Trübung und erst nach einiger Zeit Ausscheidung eines Niederschlags, dessen Menge sich nach 24 stündigem Stehen beträchtlich vermehrt hatte. — Die Chlorcitraconanilsäure besteht aus weissen, kugligen Aggregaten; sie geht schon beim Entstehen in ätherischer Lösung z. T. in Wasser und Chlorcitraconanil über, welch' letzteres stets beim Abdunsten des Aethers zurückblieb. Die Analyse der Säure gab folgendes Resultat:

0,1800 g ergaben 0,3656 CO_2 und 0,0713 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,11	55,39
H	4,19	4,40

1) Jahresb. 1873, S. 581.

Die Chlorcitraconanilsäure ist in Wasser schwer löslich, in NH_3 haltigem Wasser löst sie sich schnell und leicht zu dem Ammoniumsalz, wobei die auf der Oberfläche schwimmenden Partikelchen unter eigentümlich zuckenden Bewegungen umhergeschleudert werden. Um das Silbersalz darzustellen, sind besondere Vorsichtsmassregeln nötig. Da dasselbe bei überschüssigem Ammoniak nicht ausfiel, und andererseits sich beim Neutralisieren mit Salpetersäure Chlorcitraconanil ausschied, löste ich überschüssige Anilsäure in Ammoniak, so dass die Lösung von freier organischer Säure schwach sauer reagierte. Durch Silbernitrat erhält man auf diese Weise einen flockigen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der nach gutem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether reines monochlorcitraconanilsaures Silber darstellt. Das Silbersalz ist gegen Licht sehr beständig; nur dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, erleidet es unter Rotfärbung Zersetzung.

Die Analyse ergab:

0,214 g lieferten 0,0672 Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 31,15	31,40

Zum Zwecke der Darstellung des Methyläthers wurde das fein gepulverte, trockne Silbersalz in Aether suspendiert, und allmählich Jodmethyl im Ueberschuss zugegeben. Es erfolgte fast direkt Ausscheidung von Jodsilber, das am folgenden Tage abfiltriert wurde, und dessen Menge der Theorie entsprach. Nachdem der Aether im Vakuum abgedunstet war, blieben dicke ölige Tropfen von gelber Farbe an den Gefässwänden haften, aus denen sich erst nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nädelchen ausschieden. Aus trocknem Methylalkohol umkrystallisiert zeigten sie den Schmelz-

punkt 134° und alle Eigenschaften des Monochlorcitraconanils. Die Elementaranalyse bestätigte dies:

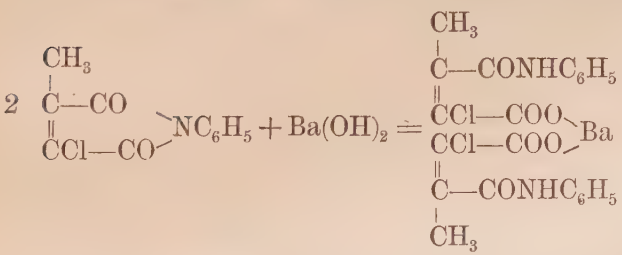
0,1154 g ergaben 0,0405 H_2O und 0,2536 CO_2

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,59	59,93
H	3,62	3,90

Es ist obigen Versuchen zufolge unzweifelhaft, dass der Methyläther der Monochlorcitraconanilsäure intermediär entstanden sein musste, sich aber schon in ätherischer Lösung — Erwärmen wurde bei allen Operationen vermieden — in Methylalkohol und das Monochloranil spaltet.

b) Einwirkung von Barythydrat auf Chlorcitraconanil.

Die Einwirkung verläuft nach folgender Gleichung:



Die Aufspaltung ist eine überaus einfache. Reines, fein gepulvertes Monochlorcitraconanil wurde mit überschüssigem Barythydrat in mässig verdünnter wässriger Lösung in ein Rohr eingeschmolzen. Schon in der Kälte machte sich bald eine geringe Abnahme des Anils bemerkbar, wobei die Flüssigkeit eine schwachgelbe Farbe annahm. Am schnellsten ist die Reaktion beendet, wenn man das Rohr in ein auf 50—60° erhitztes Wasserbad taucht und häufig schüttelt. Inner-

halb einer halben Stunde ist bei Anwendung von 4 g Anil alles gelöst. Wendet man das Anil in nicht gepulvertem Zustand an, so braucht man bedeutend längere Zeit, da die Nadeln nur schwer angegriffen werden; dann aber erscheint bei zu langer Einwirkung mit dem Verschwinden des Anils ein weisser, feinkörniger Niederschlag, der schon von einer tiefergreifenden, weiter unten beschriebenen Zersetzung herrührt.

Die auf dem angegebenen Wege erhaltene Lösung wird mit CO_2 gesättigt; nachdem das $BaCO_3$ abfiltriert ist, wird die CO_2 im Vakuum entfernt, wobei noch eine geringe Menge $BaCO_3$ ausfällt. Eine Probe des Filtrats gab mit Silbernitrat versetzt, einen weissen flockigen Niederschlag, der in Salpetersäure fast ganz löslich ist. Nur etwas Chlorsilber blieb ungelöst. Um zuerst alles Chlor aus der Lösung zu entfernen, setzte ich nach und nach einige Tropfen Silberlösung zu, bis eine Probe des mit Silbernitrat versetzten Filtrats einen in verdünnter Salpetersäure vollkommen löslichen Niederschlag ergab. Dann wurde das ganze Filtrat mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt, wodurch das Silbersalz der Chlorcitraconanilsäure in schönen, weissen Flocken ausfiel. Der Niederschlag, der sich durch Reiben mit dem Glasstab beträchtlich vermehrte, sah genau wie das unter a) beschriebene Silbersalz aus. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, desgleichen in Aether. Nach dem Trocknen lässt sich das Salz leicht pulvern; gegen zerstreutes Tageslicht ist es so gut wie unempfindlich.

Bei der Aufspaltung ist darauf zu achten, dass das Erhitzen nicht länger dauert, als alles gelöst ist; wenn auch nur geringe Trübung auftritt, lässt sich das Silbersalz nicht mehr rein erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,22 g ergaben 0,0545 H_2O und 0,3043 CO_2.
2. 0,434 g „ 0,1674 AgCl und 0,0078 Ag.
3. 0,2494 „ 0,078 Ag.

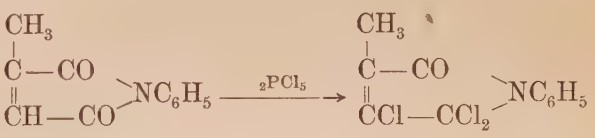
Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{11}H_9AgClNO_3$		1.	2.	3.
C	38,10	37,73	—	—
H	2,60	2,75	—	—
Cl	10,23	—	10,14	
Ag	31,15	—	—	31,27
N	4,06	—	—	—
O	13,86	—	—	—
	100,00			

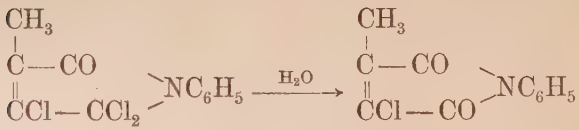
Auch hier misslang die Darstellung des Methyläthers. Zu 4 g in absolutem Aether suspendiertem Silbersalz setzte ich einen Ueberschuss von Jodmethyl; bald sank das schwere JAg zu Boden, während sich die überstehende Flüssigkeit gelb färbte. Erhalten wurden 2,6 g Jodsilber und 2 g reines Monochloranil (eine kleine Menge war noch in der Mutterlauge), während die Theorie 2,6 g verlangt. Eigentümlicher Weise haftet der ätherischen Lösung ein unangenehmer Geruch an, der einer öligen Substanz, die in geringer Menge entstand, charakteristisch zu sein scheint.

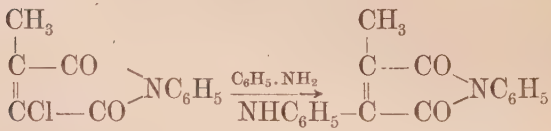
Erhitzt man das Monochlorcitraconanil mit Barytwasser länger und auf höhere Temperatur als oben angegeben, so scheidet sich ein weisser Körper aus, der sich als reines Ba_3CO erwies. Die CO_2 entstammt folglich einer weitergehenden Zersetzung des Moleküls. Da die Lösung mit Silbernitrat versetzt, einen starken Niederschlag von AgCl gab, ist die Annahme einer tiefergreifenden Zersetzung um so gerechtfertigter.

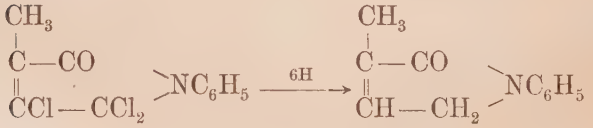
Die Lösung wurde mit CO_2 gesättigt, das entstandene $BaCO_3$ abfiltriert, und das Filtrat im Vakuum konzentriert. Durch Einleiten von trocknem HCl-Gas in die ätherische Lösung des dickflüssigen Rückstandes erhielt ich reichliche Ausscheidung von salzsaurem Anilin. Ausser Anilin konnte nichts mehr aus der Reaktionsmasse herausgearbeitet werden.

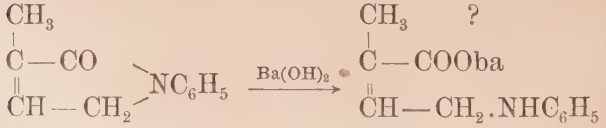
Zum Schlusse gebe ich eine Uebersicht der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in schematischer Weise:

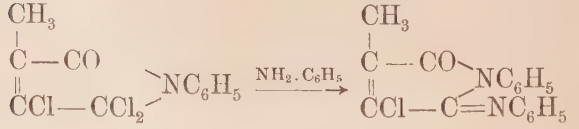
I. a)


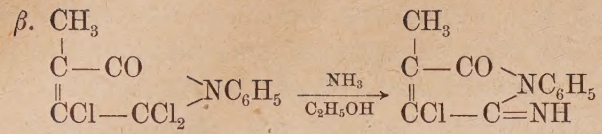
b)


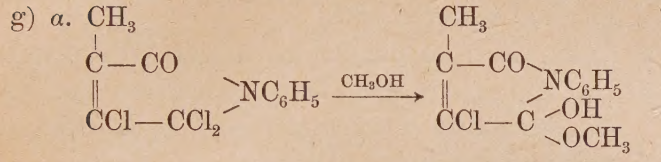
c)


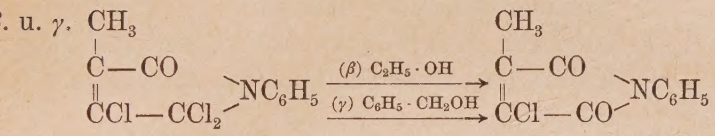
d)


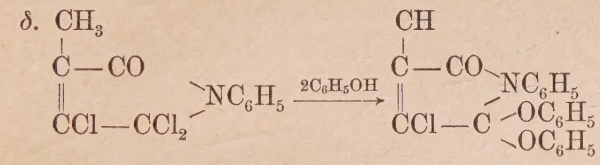
e)


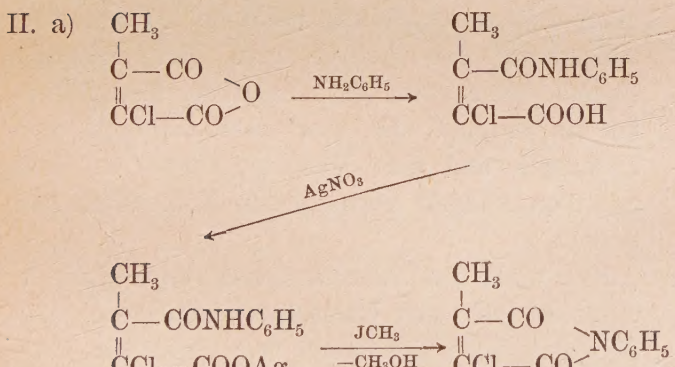
f) *a.*


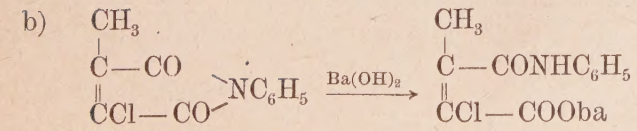

β. CH3
C—CO
CCl—CCl2
NC6H5
NH3
C2H5OH
CH3
C—CO
NC6H5
CCl—C=NH


g) α. CH3
C—CO
CCl—CCl2
NC6H5
CH3OH
CH3
C—CO
NC6H5
CCl—C
OH
OCH3
?


β. u. γ. CH3
C—CO
CCl—CCl2
NC6H5
(β) C2H5 · OH
(γ) C6H5 · CH2OH
CH3
C—CO
CCl—CO
NC6H5


δ. CH3
C—CO
CCl—CCl2
NC6H5
2C6H5OH
CH
C—CO
NC6H5
CCl—C
OC6H5
OC6H5


II. a) CH3
C—CO
CCl—CO
O
NH2C6H5
CH3
C—CONHC6H5
CCl—COOH
AgNO3
CH3
C—CONHC6H5
CCl—COOAg
JCH3
—CH3OH
CH3
C—CO
CCl—CO
NC6H5
AgNO3


b) CH3
C—CO
CCl—CO
NC6H5
Ba(OH)2
CH3
C—CONHC6H5
CCl—COOba

I. a) 2 Mol. PCl_5 wirken auf 1 Mol. Citraconanil ziemlich glatt ein unter Bildung von Monochlorcitraconanildichlorid. Dieser Körper liefert

b) mit Wasser gekocht das Monochlorcitraconanil; auf letzteres wirkt

c) Anilin ein unter Bildung des Anilidocitraconanils.

d) Das Anilchlorid geht beim Reduzieren mit Natriumamalgam und Eisessig über in das Methylanilidocrotonsäure γ-Lactam.

e) Letzteres liefert beim Aufspalten mit Barythydrat sehr wahrscheinlich das Baryumsalz der entsprechenden Amidosäure.

f) Auf das Anilchlorid wirkt

α) Anilin unter Bildung des Clorcitracondianils.

β) Ammoniak unter Bildung des Chlorcitraconimidoanils.

g) Auf das Anilchlorid wirken Aethyl- und Benzylalkohol ein unter Bildung des Monochloranils und Abspaltung von Aethyl- resp. Benzylchlorid. Phenol liefert den Diphenoläther, Methylalkohol ein Produkt, das sehr wahrscheinlich eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe an dem mit dem Anilrest verbundenen Kohlenstoffatom besitzt.

II. a) Anilin wirkt auf Chlorcitraconsäureanhydrid ein unter Bildung von Chlorcitraconanilsäure; das Silbersalz lässt sich leicht rein darstellen; Jodmethyl reagiert damit unter quantitativer Jodsilber-Abscheidung und Bildung von Monochlorcitraconanil statt des erwarteten Methyläthers.

b) Monochlorcitraconanil liefert beim Aufspalten mit Barythydrat das monochlorcitraconanilsaure Baryum.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Julius Meyerfeld, Sohn des Kaufmanns Max Meyerfeld und seiner Gattin Charlotte, geb. Weiler, zu Aachen am 28. März 1870.

Nach dem Besuch der Elementarschule zu Burtscheid bezog ich Ostern 1879 das Kaiser-Karls-Gymnasium zu Aachen, das ich Ostern 1888 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Zunächst besuchte ich zwei Semester die technische Hochschule zu Aachen, um hauptsächlich chemische und technologische Vorlesungen zu hören. Dann siedelte ich Ostern 1889 nach Bonn zur Hochschule über, der ich ununterbrochen bis zum Abschluss meiner Studien angehört habe. Im Sommer 1890 arbeitete ich als Amanuensis am hiesigen mineralogischen Institut.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

In Aachen: Classen, Einhorn, Herrmann, Intze, Laves, v. Mangoldt, Michaelis, Vortmann, Wüllner.

In Bonn: Anschütz, Bender, Bredt, Emery, Hertz, Kekulé, Klinger, Laspeyres, Wolff, Wallach.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet; ganz besonders aber spreche ich dem Herrn Prof. Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, sowie Herrn Dr. Bredt für die vielseitige Anregung und Unterstützung, die mir von denselben während meines Studiums zu teil geworden ist, meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Die Körner'sche Pyridin-Formel ist der Riedelschen vorzuziehen.
2. Die Benedikt'schen aromatischen sog. Halogenoxylverbindungen sind als Ketochloride aufzufassen.
3. Die Unfähigkeit eines Körpers, mit Phenylhydrazin zu reagieren, beweist noch nicht die Abwesenheit einer Carbonylgruppe.
4. Die Entladung negativ geladener isolierter Metallplatten durch Belichtung geschieht durch Loslösung kleinster Oberflächenteilchen.